

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063440

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl. C08F220/32
C08F 2/48
C09D 4/00

(21)Application number : 10-228446 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 12.08.1998 (72)Inventor : YAMAZAKI YUEI

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION, COATING MATERIAL COMPOSITION USING THE SAME AND THEIR CURING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable resin composition capable of forming a coating film having high surface hardness and being excellent in flexibility and impact strength and highly durable, even if a substrate is a soft material, when it is used as a coating material composition or the like, a coating material composition using the same and a method for curing them.

SOLUTION: The objective curable resin composition comprises an epoxy (meth)acrylate obtained by reacting a multifunctional epoxy compound with an unsaturated monobasic acid and a polybasic acid containing, as an essential component, a polybasic acid having at least two carboxyl groups and a non- aromatic hydrocarbyl group having at least 12 carbon atoms in the molecule, and polymerizable unsaturated monomers containing as an essential component a bornyl-based (meth)acrylate. The coating material composition comprises the curable resin composition. These compositions are cured, for example, by means of radiation of an active energy ray.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-63440

(P2000-63440A)

(43)公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51)Int.Cl.⁷

C 08 F 220/32

2/48

C 09 D 4/00

識別記号

F I

C 08 F 220/32

テマコード(参考)

4 J 0 1 1

2/48

4 J 0 3 8

C 09 D 4/00

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21)出願番号

特願平10-228446

(22)出願日

平成10年8月12日 (1998.8.12)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 山▲崎▼ 勇英

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74)代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物、それを用いた塗料組成物およびそれらの硬化方法

(57)【要約】

【課題】 塗料組成物等として使用した場合において、基材が軟質材であっても表面硬度が高く、しかも柔軟性・耐衝撃性にも優れ、耐久性の高い塗膜を形成することができる硬化性樹脂組成物と、それを用いた塗料組成物と、それらの硬化方法を提供すること。

【解決手段】 硬化性樹脂組成物は、多官能エポキシ化合物と不飽和一塩基酸と分子内にカルボキシル基を2つ以上有するとともに炭素数12以上の非芳香族炭化水素基を有する多塩基酸を必須とする多塩基酸とを反応させてなるエポキシ(メタ)アクリレートと、ボルニル系(メタ)アクリレートを必須とする重合性不飽和单量体とを含む。塗料組成物は、上記硬化性樹脂組成物を含む。これらの組成物の硬化は、たとえば、活性エネルギー一線照射により行われる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】エポキシ(メタ)アクリレートと重合性不飽和単量体とを含む硬化性樹脂組成物において、前記エポキシ(メタ)アクリレートは、多官能エポキシ化合物(a)と、不飽和一塩基酸(b)と、分子内にカルボキシル基を2つ以上有するとともに炭素数12以上の非芳香族炭化水素基を有する多塩基酸を必須成分とする多塩基酸(c)とを反応させてなるものであり、前記重合性不飽和単量体は、ポルニル系(メタ)アクリレートを必須成分とするものである、ことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】請求項1に記載の硬化性樹脂組成物を活性エネルギー線照射により硬化させることを特徴とする硬化方法。

【請求項3】請求項1に記載の硬化性樹脂組成物を含むことを特徴とする塗料組成物。

【請求項4】請求項3に記載の塗料組成物を活性エネルギー線照射により硬化させることを特徴とする硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、それ自体、または、顔料、その他の材料を配合することにより、塗料等として使用できる硬化性樹脂組成物と、それを用いた塗料組成物と、それらの硬化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】鉄、ステンレス、アルミニウム等の金属素材；ガラス、モルタル、スレート等の無機素材；プラスチック、木材、木質基材、紙等の有機素材等の表面に被膜を形成する目的で、塗料が用いられている。上記被膜には、表面硬度、柔軟性(韌性)・耐衝撃性等が要求される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来のハドコートは、柔軟性・耐衝撃性に劣る。しかも、金属やガラス等の硬い基材に使用する場合には必要な表面硬度を得ることができるが、被覆基材が木材や木質基材、紙のような軟らかい基材である場合には破れたりへこんだりしやすく、結果として表面硬度が低くなってしまう。

【0004】そこで、本発明が解決しようとする課題は、塗料組成物等として使用した場合において、基材が軟質材であっても表面硬度が高く、しかも柔軟性・耐衝撃性にも優れ、耐久性の高い塗膜を形成することができる硬化性樹脂組成物と、それを用いた塗料組成物と、それらの硬化方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる硬化性樹脂組成物は、エポキシ(メタ)アクリレートと重合性不飽和単量体とを含む硬化性樹脂組成物において、前記エポキシ(メタ)アクリレートは、多官能エポキシ化合物

(a)と、不飽和一塩基酸(b)と、分子内にカルボキシル基を2つ以上有するとともに炭素数12以上の非芳香族炭化水素基を有する多塩基酸を必須成分とする多塩基酸(c)とを反応させてなるものであり、前記重合性不飽和単量体は、ポルニル系(メタ)アクリレートを必須成分とするものである、ことを特徴とする。

【0006】本発明にかかる塗料組成物は、上記本発明の硬化性樹脂組成物を含むことを特徴とする。本発明にかかる硬化方法は、上記本発明の硬化性樹脂組成物または上記本発明の塗料組成物を活性エネルギー線照射により硬化させることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。

【硬化性樹脂組成物】：本発明の硬化性樹脂組成物は、エポキシ(メタ)アクリレートと重合性不飽和単量体とを必須成分として含む。

【0008】本発明で用いられるエポキシ(メタ)アクリレートとは、多官能エポキシ化合物(a)と不飽和一塩基酸(b)と多塩基酸(c)とを反応させてなるものであり、たとえば、これら(a)、(b)および(c)を1種または2種以上のエステル化触媒の存在下でエステル化反応させることにより得ることができる。上記多官能エポキシ化合物(a)とは、分子内に2つ以上のエポキシ基またはグリシジル基を有する化合物である。この化合物としては、特に限定はされないが、たとえば、ビスフェノール型エポキシ化合物；ノボラック型エポキシ化合物；水素化ビスフェノール型エポキシ化合物；水素化ノボラック型エポキシ化合物；上記ビスフェノール型エポキシ化合物やノボラック型エポキシ化合物が有する水素原子の一部を、ハロゲン原子(例えば臭素原子、塩素原子等)で置換してなるハロゲン化エポキシ化合物等を挙げることができ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0009】前記ビスフェノール型エポキシ化合物としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンと、ビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールSとの反応によって得られるグリシジルエーテル型のエポキシ化合物；ビスフェノールA、ビスフェノールFまたはビスフェノールSのアルキレンオキサイド付加物とエピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ化合物等を挙げることができ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0010】前記水素化ビスフェノール型エポキシ化合物としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンと、水素化ビスフェノールAまたは水素化ビスフェノールFとの反応によって得られるグリシジルエーテル型のエポキシ化合物；水素化ビスフェノールAまたは水

素化ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物とエピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ化合物等を挙げることができ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0011】前記ノボラック型エポキシ化合物としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、フェノールノボラックまたはクレゾールノボラックと、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ化合物等を挙げることができ、これらを1種または2種以上使用できる。前記水素化ノボラック型エポキシ化合物としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、水素化フェノールノボラックまたは水素化クレゾールノボラックと、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応によって得られるエポキシ化合物等を挙げることができ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0012】多官能エポキシ化合物(a)の平均エポキシ当量は、好ましくは150～700の範囲、特に好ましくは150～500の範囲である。上記平均エポキシ当量が700を越えると、得られる硬化性樹脂組成物の粘度が高くなり作業性が悪くなるとともに、硬化性も低下する傾向がある。前記不飽和一塩基酸(b)としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、ソルビン酸等が挙げられる。また、モノメチルマレート、モノプロピルマレート、モノブチルマレート等の不飽和二塩基酸ハーフエステル類も用いることができる。これらの一塩基酸の中でも、入手の容易さから、アクリル酸やメタクリル酸を用いることが好ましい。不飽和一塩基酸(b)は1種または2種以上使用できる。

【0013】前記多塩基酸(c)は、分子内にカルボキシル基を2つ以上有するとともに炭素数12以上の非芳香族炭化水素基を有する多塩基酸(以下、これを「非芳香族炭化水素基含有多塩基酸」と称することがある)を必須成分とする。前記非芳香族炭化水素基含有多塩基酸としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、エイコサン二酸、1,12-(6-エチルドカノン)ジカルボン酸、1,16-(6-エチルヘキサデカン)ジカルボン酸、1,18-(7,12-オクタデカジエン)ジカルボン酸、1,14-(7,8-ジフェニルテトラデカン)ジカルボン酸、5-(7-カルボキシヘプチル)-2-ヘキシル-3-シクロヘキセンカルボン酸等が挙げられる。また、リノール酸等の不飽和脂肪酸から得られるダイマー酸やトリマー酸、水素化ダイマー酸(水添ダイマー酸)、岡村製油(株)製のSLB-12、ULB-20、SL-20、SB-20;エメリ一社製のエンポール1014、エンポール1018、エンポール1022、エンポール1024;ヘンケル

(株)製のバーサダイム216、バーサダイム228、

バーサダイム288、エンポール1061、エンポール1008、エンポール1009、1045;播磨化学工業(株)製のハリダイマー#200等も用いることができる。非芳香族炭化水素基含有多塩基酸は、1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

【0014】非芳香族炭化水素基含有多塩基酸の有する非芳香族炭化水素基は、エポキシ(メタ)アクリレートの主鎖となるべき二価基であることが好ましい。また、非芳香族炭化水素基の炭素数は、12以上であれば特に限定はされないが、12以上55以下が好ましく、20以上55以下がさらに好ましい。非芳香族炭化水素基の炭素数が11以下では最終的に得られる硬化性樹脂組成物の硬化物の可撓性が乏しくなる傾向がある。また、非芳香族炭化水素基の炭素数が55を超える場合には、硬化性樹脂組成物の粘度が高くなり作業性が悪くなるとともに、硬化性も低下する傾向がある。

【0015】多塩基酸(c)としては、前記非芳香族炭化水素基含有多塩基酸が必ず用いられるが、必要に応じ、これとその他の多塩基酸とを併用してもよい。併用可能な他の多塩基酸としては、特に限定はされないが、たとえば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、1,6-シクロヘキサンジカルボン酸等を挙げることができ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0016】多塩基酸(c)全体に対する非芳香族炭化水素基含有多塩基酸の使用割合は、特に限定はされないが、多塩基酸(c)のうち、60～100モル%の範囲内が好ましい。この割合が60モル%未満だと、硬化性樹脂組成物の韌性が低下する傾向がある。エポキシ(メタ)アクリレートの反応原料中、多官能エポキシ化合物(a)と、不飽和一塩基酸(b)および多塩基酸(c)との使用割合は、特に限定はされないが、たとえば、多官能エポキシ化合物(a)の有するエポキシ基と、不飽和一塩基酸(b)および多塩基酸(c)の有する合計のカルボキシル基とのモル比率(エポキシ基:カルボキシル基)で1:1、2~1.2:1の範囲内となるように設定することが好ましい。

【0017】また、不飽和一塩基酸(b)と多塩基酸(c)との使用割合((b)/(c))は、特に限定はされないが、たとえば、モル比率で1/5～10/1の範囲内が好ましく、1/1～5/1の範囲内がさらに好ましい。上記比率が1/5未満では、得られるエポキシ(メタ)アクリレートの分子量が大きくなり、これを用いてなる硬化性樹脂組成物の粘度が高くなつて作業性が悪くなる傾向がある。10/1を超えると、硬化性樹脂組成物の韌性が低下する傾向がある。

【0018】エポキシ(メタ)アクリレートを得るため

のエステル化反応に用いられる前記エステル化触媒としては、従来公知の化合物を使用することができ、特に限定はされないが、たとえば、アミン類、アミン類の酸付加物、第4級アンモニウム塩、アミド類、イミダゾール類、ピリジン類、ホスフィン類、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、スルホン酸類、有機金属塩等が挙げられる。

【0019】前記アミン類としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルアニリン、トリエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。前記アミン類の酸付加物は、前記アミン類に有機酸および／または無機酸を付加してなる化合物である。その具体例としては、特に限定はされないが、ジメチルアミン塩酸塩、トリエチルアミン塩酸塩、トリエチルアミン酢酸塩等が挙げられる。

【0020】前記第4級アンモニウム塩としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、ピリジニウムクロライド等が挙げられる。前記アミド類としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、ベンズアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等が挙げられる。

【0021】前記イミダゾール類としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、1-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等が挙げられる。前記ピリジン類としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、ピリジン、ピリジン塩酸塩、p-ジメチルアミノピリジン等が挙げられる。

【0022】前記ホスフィン類としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、トリフェニルホスフィン、トリ(2-メチルフェニル)ホスフィン、トリ(3-メチルフェニル)ホスフィン等が挙げられる。前記ホスホニウム塩としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、トリフェニルメチルホスホニウムアイオダイド、トリフェニルメチルホスホニウムプロマイド、トリメチルフェニルホスホニウムプロマイド、トリメチルベンジルホスホニウムプロマイド、テトラフェニルホスホニウムアイオダイド、テトラフェニルホスホニウムプロマイド、テトラフェニルホスホニウムクロライド等が挙げられる。

【0023】前記スルホニウム塩としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、トリフェニルスルホニウムクロライド、トリメチルスルホニウムクロライド等が挙げられる。前記スルホン酸類としては、特に限

定はされないが、具体的には、たとえば、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

【0024】前記有機金属塩としては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、オクテン酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、ラウリル酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、安息香酸亜鉛、パラオキシ安息香酸亜鉛、サリチル酸亜鉛、クレゾチン酸亜鉛、2,3-オキシナフト亜鉛等が挙げられる。前記エステル化触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、多官能エポキシ化合物(a)と不飽和一塩基酸(b)と多塩基酸(c)との合計量(総重量)に対して、エステル化触媒が0.005~3.0重量%の範囲内となるように設定することが好ましい。

【0025】エステル化反応では、必要に応じて、反応系に重合性不飽和单量体や溶剤を共存させても良い。エステル化反応の反応温度、反応時間は、特に限定されるものではなく、適宜設定すればよい。エステル化反応に際しては、重合によるゲル化を防止するために、重合禁止剤や分子状酸素を反応系に添加することが好ましい。

【0026】上記重合禁止剤としては、特に限定されるものではなく、従来公知の化合物を用いることができる。具体的には、たとえば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、p-t-ブチルカテコール、2-t-ブチルハイドロキノン、トルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、p-ベンゾキノン、トルキノン、ナフトキノン、メトキシハイドロキノン、フェノチアジン、メチルベンゾキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,5-ジ-t-ブチルベンゾキノン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、ナフテン酸銅等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0027】上記分子状酸素としては、たとえば、空気や、空気と窒素等の不活性ガスとの混合ガスを用いることができる。この場合、反応系に吹き込む(いわゆる、バーリングする)ようにして供給すればよい。なお、上記重合によるゲル化を充分に防止するためには、重合禁止剤と分子状酸素とを併用することが好ましい。エポキシ(メタ)アクリレートの数平均分子量としては、1,000~5,500の範囲内であることが好ましく、1,000~2,500の範囲内であることがさらに好ましい。数平均分子量が5,500より大きいエポキシ(メタ)アクリレートを含む樹脂組成物は、粘度が高くなるため作業性が低下する傾向がある。また、硬化性も悪くなる傾向がある。

【0028】本発明の硬化性樹脂組成物の他の必須成分として用いられる重合性不飽和单量体は、ボルニル系(メタ)アクリレートを必須成分とする。上記ボルニル系(メタ)アクリレートとしては、特に限定はされないが、具体的には、たとえば、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、フェニルボ

ルニル（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0029】前記重合性不飽和単量体としては、ポルニル系（メタ）アクリレートが必ず用いられるが、必要に応じ、これとその他の重合性不飽和単量体とを併用してもよい。併用可能な他の重合性不飽和単量体としては、特に限定はされないが、たとえば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、n-ラウリル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、n-ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、シアミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、n-ブロボキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、n-ブロトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロベンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、2-アセトアセチルエチル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジブロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリブロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラブロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、

ト、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1,10-デカジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロモネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ペントエリスリトルトリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペントエリスリトルテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトルペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリロイル基を有する重合性不飽和単量体や、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、パラメチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジアリルフタレート、N-ビニルピロリドン、ビニルエーテル等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0030】本発明の硬化性樹脂組成物中、重合性不飽和単量体全体に対するポルニル系（メタ）アクリレートの使用割合は、特に限定はされないが、20~100重量%の範囲内が好ましく、50~100重量%の範囲内がさらに好ましい。この割合が20重量%未満だと、硬化性樹脂組成物を含んでなる塗料組成物を硬化してなる被膜の表面硬度が低下する傾向がある。

【0031】本発明の硬化性樹脂組成物におけるエポキシ（メタ）アクリレートと重合性不飽和単量体との配合割合（エポキシ（メタ）アクリレート/重合性不飽和単量体）は、特に限定はされないが、たとえば、重量比で、2/8~9/1の範囲内が好ましく、4/6~7/3の範囲内がさらに好ましい。エポキシ（メタ）アクリレートの重量比が9/1より大きいと、硬化性樹脂組成物の粘度が高くなり作業性が低下するとともに、硬化性も低下する傾向がある。また、エポキシ（メタ）アクリレートの重量比が2/8より小さいと、硬化性樹脂組成物の強度物性が低下する傾向がある。

【0032】本発明の硬化性樹脂組成物は、後述のごとく、活性エネルギー線照射により硬化させる場合もあるので、上記活性エネルギー線が紫外線であるときには、この組成物に光重合開始剤および/または光増感剤を添加しておくことが好ましい。光重合開始剤としては、特に限定はされないが、たとえば、ベンゾイン、ベンゾイシンメチルエーテル、ベンゾイシンエチルエーテル、ベンゾイシンイソプロピルエーテル、ベンゾイシンイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイシンエーテル類；ジメトキシフェニルアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン等のベンジルケタール類；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニ

ループロパン-1-オノン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オノン等の α -ヒドロキシフェノン類；ジエトキシアセトフェノン、4-t-ブチルクロロアセトフィノン等のアセトフェノン類；2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、p-ジメチルアミノエチルベンゾエート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オノン、2-ペンジル-2-N,N-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、ジフェニルジスルフィド、ベンゾフェノンおよびその誘導体；ベンジルおよびその誘導体；2-クロロチオキサントン、チオキサントンおよびその誘導体、アントラキノンおよびその誘導体類；2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルfosフイン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルフェニルfosフインオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルベンチルfosフインオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルfosフインオキシド等のアシルfosフインオキシド類；カンファーキノン類；メチルフェニルグリオキシレート、チタノセン類等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0033】光重合開始剤の配合割合は、特に限定はされないが、たとえば、硬化性樹脂組成物100重量部に対し、0.1~1.0重量部の範囲内が好ましい。光重合開始剤が0.1重量部未満だと、紫外線硬化させる場合に硬化速度が遅くなる傾向があり、1.0重量部を超えると、硬化物の着色が大きくなる傾向がある。前記光増感剤としては、特に限定はされないが、たとえば、アミン類、尿素類、硫黄化合物、ニトリル化合物、リン化合物、尿素化合物、塩素化合物等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0034】光増感剤の配合割合は、特に限定はされない。

【塗料組成物】：本発明の塗料組成物は、上述した硬化性樹脂組成物を必須成分として含む。本発明の塗料組成物は、硬化性樹脂組成物だけからなるものでもよいし、以下に述べるように、硬化性樹脂組成物に、必要に応じ、溶剤や、顔料、その他の副資材（添加剤）を配合したものでもよい。

【0035】上記溶剤は、たとえば、塗料組成物の粘度を調節するために配合される。この溶剤としては、特に限定はされないが、たとえば、常圧での沸点が70~150℃であるものを用いることができる。その具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の酢酸エステル類；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピ

ルアルコール等のアルコール類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類；カルビトールアセテート類等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0036】塗料組成物中、上記溶剤の配合割合は、特に限定はされないが、塗料組成物全体に対し、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは10~30重量%である。上記副資材（添加剤）としては、特に限定はされないが、たとえば、顔料や染料等の着色剤；体质顔料；紫外線吸収剤；酸化防止剤；安定化剤（ゲル化防止剤）；可塑剤；レベリング剤；消泡剤；帶電防止剤；難燃剤；滑剤；減粘剤；低収縮剤；ワックス；無機質充填剤；有機質充填剤；乾燥剤；分散剤；骨材等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用できる。

【0037】塗料組成物中、上記副資材の配合割合は、特に限定はされない。

【基材】：本発明の硬化性樹脂組成物および塗料組成物が塗布される基材としては、特に限定されるものではなく、たとえば、化粧紙、印刷紙等の紙；天然木単板（ツキ板）等の木材；化粧板；塩ビ等のプラスチック成型品；ガラス；金属板に至るまで幅広く使用できる。本発明の硬化性樹脂組成物および塗料組成物は、これらの基材の中でも、化粧紙、印刷紙等の紙；天然木単板（ツキ板）等の木材；化粧板等の比較的軟らかい基材の塗装に対して特に有効である。

【塗布方法】：本発明の硬化性樹脂組成物および塗料組成物を塗布する方法については、従来一般的に行われている方法でよく、特に限定はされないが、たとえば、ロールコーテー法、リバースコート法、フローコーター法、カーテンプロコーテー法、ダイコーテー法、バーコーター法、スプレーコート法、スピンドルコート法、刷毛塗り法等を挙げることができる。

【硬化方法】：本発明の硬化性樹脂組成物および塗料組成物は、基材に塗布後、たとえば、加熱または活性エネルギー線照射等の硬化方法によって容易に硬化して、被膜を形成することができる。上記硬化方法の中でも、活性エネルギー線照射が、速硬化が可能で生産性が高いため好ましい。

【0038】加熱による硬化は、従来一般的に行われている方法によって行うことができ、特に限定はされない。加熱に用いられる装置も、特に限定はされない。活性エネルギー線照射による硬化は、従来一般的に行われている方法によって行うことができ、特に限定はされないが、たとえば、紫外線、電子線、イオン線、放射線等を照射することによって行うことができる。

【0039】紫外線を照射するのに用いられる装置としては、特に限定はされないが、たとえば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ等を備えた装置等を挙げることができる。紫外線の照射条件については、特に限

定はない。電子線を照射するのに用いられる装置としては、特に限定はされないが、たとえば、走査型エレクトロカーテン型装置、カーテン型装置、ラミナー型装置、エリアビーム型装置、ブロードビーム型装置、パルスビーム型装置等を挙げることができる。

【0040】電子線の照射条件については、特に限定はなく、たとえば、電流1～100mA、加速電圧100～1000kV、照射線量3～40Mradの範囲が通常用いられる。電子線を照射する際の雰囲気としては、特に限定はされないが、たとえば、酸素濃度を減らした、あるいは、ゼロにした、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気が好ましい。

【0041】イオン線を照射するのに用いられる装置は、特に限定はされない。

放射線を照射するのに用いられる装置は、特に限定はされない。【硬化被膜】：本発明の塗料組成物から形成される硬化被膜（塗膜）の厚さは、特に限定はされない。

【0042】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を詳細に説明する。下記例中、特に断らない限り、「部」は「重量部」を表す。なお、本発明は下記実施例に限定されない。

<実施例1>温度計、攪拌機、空気吹込管および還流冷却管を備えた四ッロフラスコに、多官能エポキシ化合物

(a) として平均エポキシ当量185のエポキシ化合物（商品名「アラルダイドGY-250」、チバ・ガイギー（株）製）253部、多塩基酸（c）としてダイマー酸（商品名「バーサダイム228」、ヘンケル（株）製）1976部、不飽和一塩基酸（b）としてアクリル酸493部、重合禁止剤としてハイドロキノン0.75部、および、エステル化触媒としてトリエチルアミン15.0部を仕込んだ。続いて、フラスコの内容物を、115°Cで空気気流中、6.0時間攪拌して反応させることにより、酸価4.8、数平均分子量1490のエポキシアクリレートを得た。

【0043】このエポキシアクリレート5000部に、重合性不飽和单量体としてイソボルニルアクリレート5000部を均一に混合することにより、硬化性樹脂組成物（1）を得た。次に、上記硬化性樹脂組成物（1）100部、シリコン系消泡剤（商品名「TSF451-100」、東芝シリコーン（株）製）0.004部、溶剤としてトルエン10部および光重合開始剤（商品名「Irgacure907」、チバスペシャリティケミカル（株）製）2部を均一に混合することにより、塗料組成物（1）を得た。

【0044】上記塗料組成物（1）を、鋼板と、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板（商品名「スターウッドTFB」、厚み5.5mm、ホクシン（株）製）に、バーコーター#12を用いて塗布し、溶剤を乾燥させた後、高圧水銀ランプ紫外線照射装置により、ラ

ンプ120W/cm、照射距離20cm、コンベヤースピード10m/min、2パスの条件下で紫外線を照射することにより、硬化させた。得られた塗膜の膜厚は20μmであった。

【0045】得られた塗膜の評価は以下の方法で行った。評価結果を表1に示す。

（1）鉛筆引っかき値：塗膜の表面硬度を評価するための値として、鉛筆引っかき値を測定した。鉛筆引っかき値は、JIS K 5400（1995）の8.4.1に規定されている鉛筆引っかき試験に準じて、1kgの荷重をかけた鉛筆の芯で塗膜を引っかき、塗膜の破れが認められる回数が5回の試験で2回未満となる鉛筆のうち、最も硬い鉛筆の濃度記号を被膜の鉛筆引っかき値とした。

（2）耐衝撃性（デュポン式）：JIS K 5400（1995）の8.3.2に規定されているデュポン式に準じて、500gのおもりを所定の高さから落とし、塗膜の割れ・剥がれを認めないときの高さで評価した。

（3）耐衝撃性（鋼球落下式）：JIS A 1408（1995）に規定されている衝撃試験に準じて、砂上全面支持方法によって、試験片の塗膜面上に球形おもりW₂-300を高さ60cmの高さから落下させて、塗膜の割れ・剥がれの有無を目視で確認することにより評価した。

○：3枚の試験片のすべてについて、塗膜の割れ・剥がれが認められない。

△：3枚の試験片のうちの2枚について、塗膜の割れ・剥がれが認められない。

×：3枚の試験片のすべてについて、塗膜の割れ・剥がれが認められる。

<実施例2>実施例1において、硬化性樹脂組成物

（1）に光重合開始剤を配合しないこと以外は実施例1と同様にして、塗料組成物（2）を得た。

【0046】上記塗料組成物（2）を、鋼板と、あらかじめウレタン系シーラーを施したMDF板（商品名「スターウッドTFB」、厚み5.5mm、ホクシン（株）製）に、バーコーター#12を用いて塗布し、溶剤を乾燥させた後、エリアビーム型電子線照射装置を用いて、加速電圧200kV、照射線量200kGy、コンベヤースピード5m/min、窒素雰囲気の条件、1パスで電子線を照射することにより、硬化させた。得られた塗膜の膜厚は20μmであった。

【0047】得られた塗膜の評価を実施例1と同様の方法で行った。評価結果を表1に示す。

<実施例3>実施例1において、多塩基酸（c）としてダイマー酸の代わりに1,12-(6-エチルドデカン)ジカルボン酸と1,16-(6-エチルヘキサデカン)ジカルボン酸との混合物（商品名「SB-20」、岡村製油（株）製）1168部を用いるとともに、反応時間を8.0時間に変更したこと以外は実施例1と同様

にして、酸価5.0、数平均分子量1226のエポキシアクリレートを得た。

【0048】このエポキシアクリレート4192部に、重合性不飽和单量体としてイソボルニルアクリレート4192部を均一に混合することにより、硬化性樹脂組成物(3)を得た。次に、実施例1において、硬化性樹脂組成物(1)の代わりに上記硬化性樹脂組成物(3)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、塗料組成物(3)を得た。

【0049】上記塗料組成物(3)を、実施例1と同様の方法で、鋼板およびMDF板に塗布し、乾燥、硬化させた。得られた塗膜の膜厚は20μmであった。得られた塗膜の評価を実施例1と同様の方法で行った。評価結果を表1に示す。

<比較例1> 温度計、攪拌機、空気吹込管および還流冷却管を備えた四ッロフラスコに、多官能エポキシ化合物(a)として平均エポキシ当量185のエポキシ化合物(商品名「アラルダイドGY-250」、チバ・ガイギー(株)製)3600部、不飽和一塩基酸(b)としてアクリル酸1400部、重合禁止剤としてハイドロキノン0.75部、および、エステル化触媒としてトリエチルアミン15.0部を仕込んだ。続いて、フラスコの内容物を、115℃で空気気流中、7.0時間攪拌して反応させることにより、酸価7.0、数平均分子量520のエポキシアクリレートを得た。

【0050】このエポキシアクリレート5000部に、重合性不飽和单量体としてイソボルニルアクリレート5000部を均一に混合することにより、比較用硬化性樹脂組成物(1)を得た。次に、実施例1において、硬化性樹脂組成物(1)の代わりに上記比較用硬化性樹脂組成物(1)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較用塗料組成物(1)を得た。

【0051】上記比較用塗料組成物(1)を、実施例1

と同様の方法で、鋼板およびMDF板に塗布し、乾燥、硬化させた。得られた塗膜の膜厚は20μmであった。得られた塗膜の評価を実施例1と同様の方法で行った。評価結果を表1に示す。

<比較例2> 実施例1で得られたエポキシアクリレート5000部に、重合性不飽和单量体としてフェノキシエチルアクリレート5000部を均一に混合することにより、比較用硬化性樹脂組成物(2)を得た。

【0052】次に、実施例1において、硬化性樹脂組成物(1)の代わりに上記比較用硬化性樹脂組成物(2)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較用塗料組成物(2)を得た。上記比較用塗料組成物(2)を、実施例1と同様の方法で、鋼板およびMDF板に塗布し、乾燥、硬化させた。得られた塗膜の膜厚は20μmであった。

【0053】得られた塗膜の評価を実施例1と同様の方法で行った。評価結果を表1に示す。

<比較例3> 実施例1で得られたエポキシアクリレート5000部に、重合性不飽和单量体としてジエチレングリコールジアクリレート5000部を均一に混合することにより、比較用硬化性樹脂組成物(3)を得た。

【0054】次に、実施例1において、硬化性樹脂組成物(1)の代わりに上記比較用硬化性樹脂組成物(3)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較用塗料組成物(3)を得た。上記比較用塗料組成物(3)を、実施例1と同様の方法で、鋼板およびMDF板に塗布し、乾燥、硬化させた。得られた塗膜の膜厚は20μmであった。

【0055】得られた塗膜の評価を実施例1と同様の方法で行った。評価結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

| | 基材 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 鉛筆引っかき値 | 鋼板 | 4H | 5H | 4H | 4H | HB | 4H |
| | MDF板 | 4H | 5H | 4H | 4H | B | 2H |
| 耐衝撃性 (デュポン式) | 鋼板 | 50cm | 50cm | 50cm | 25cm | 50cm | 5cm |
| 耐衝撃性 (鋼球落下式) | MDF板 | ○ | ○ | ○ | × | ○ | × |

【0057】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物に含まれるエポキシ(メタ)アクリレートの反応原料の一つとして用いられる多塩基酸(c)が必須とする前記非芳香族炭化水素基含有多塩基酸は、該組成物の硬化物のマトリックス骨格中に柔軟な部分を付与する。そのため、該硬化物の柔軟性・耐衝撃性が向上する。また、本発明の硬化性樹脂組成物の他の構成成分として用いられる重合性不飽

和单量体が必須とするボルニル系(メタ)アクリレートは、1) ガラス転移温度が高いため、該組成物の硬化物の表面硬度を高くする；2) バルキーな置換基を有するため、該組成物の硬化物の弾性率を大きくして耐変形性を向上させるという効果を持つ。

【0058】したがって、本発明の硬化性樹脂組成物は、塗料組成物等として使用した場合において、基材が軟質材であっても表面硬度が高く、しかも柔軟性・耐衝

撃性にも優れ、耐久性の高い塗膜を形成することができる。そのため、本発明の硬化性樹脂組成物は、前述した従来のハードコートと比べて、軟らかい基材に対しても、破れにくく、へこみにくい塗膜を形成でき、充分な表面硬度を得ることができる。

【0059】本発明の塗料組成物は、上記硬化性樹脂組

成物を含むため、上記の優れた塗膜を形成することができる。本発明の硬化方法は、活性エネルギー線照射により硬化を行うため、上記硬化性樹脂組成物または上記塗料組成物を短時間で硬化させることができるので、上記の優れた塗膜を高い生産性で得ることができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 QA03 QA37 QB03 SA22 SA32
SA34 SA41 SA45 SA46 SA54
SA64 SA83 SA84 SA85
4J038 DB361 DB371 FA012 FA132
GA01 PA17
4J100 AL08P AL08Q AL10P BA02P
BA03P BA51P BC04P BC08Q
BC43P BC43Q BC45P BC54P
CA04 JA01